

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-504476

(43) 公表日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 290/00	MRN	7446-4 J	
8/00	MFZ	7442-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願平6-514364
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)12月8日
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)6月16日
(86) 国際出願番号	PCT/US93/11917
(87) 国際公開番号	WO94/13718
(87) 国際公開日	平成6年(1994)6月23日
(31) 優先権主張番号	992, 516
(32) 優先日	1992年12月17日
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, BR, JP, RU

(71) 出願人	エクソン ケミカル パテント インコーポレイテッド アメリカ合衆国 07036 ニュージャージー ー, リンデン, イースト リンデン アベ ニュー 1900
(72) 発明者	エマート, ジェイコブ アメリカ合衆国 11218 ニューヨーク, ブルックリン, アーガイル ロード 484
(72) 発明者	ランドバーク, ロバート ディーン アメリカ合衆国 08822 ニュージャージー ー, フレミントン, アーモンド コート 630
(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 油質組成物に有用なゲルを含まないエチレン共重合体分散添加剤

(57) 【要約】

潤滑油及び燃料油組成物用のゲルを含まない分散添加剤*
化された 700 ~ 10,000 の \overline{M}_n を有する α -オレフ
インホモ重合体又は共重合体と (B) (i) 1 分子当たり
1 個のみの反応性アミノ基を含有するアミン、(ii) 1 分
子当たり 1 個のみのヒドロキシル基を含有するアルコー
ル、(iii) 1 分子当たり少なくとも 2 個の反応性アミノ
基を含有するポリアミン、(iv) 1 分子当たり少なくとも
2 個の反応性ヒドロキシル基を含有するポリオール、
(v) 1 分子当たり少なくとも 1 個の反応性アミノ基及び
少なくとも 1 個の反応性ヒドロキシル基を含有するアミ
ノアルコール及び(vi) 上記の(i)から(v)までの混合物の

*は、(A) 1 重合体連鎖当たり平均して約 0.5 ~ 約 5
個のカルボン酸生成性部分で遊離ラジカル的にグラフト
うちから選択される少なくとも 1 種の求核性後処理用反
応体との付加物であって、ただし、該後処理用反応体が
(iii)、(iv)又は(v)のうちの 1 種以上を含むときは、
前記の(A)と(B)との反応がグラフト化され且つ後
反応された生成物混合物がゲルを含まないことを保証す
るのに十分な連鎖停止又は末端キャップ用共反応体の存
在下に行われたものである付加物の少なくとも 1 種から
なる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. $700 \sim 10,000$ の \overline{M}_n 及び $1 \sim 5$ の多分散性を有する出発不飽和 α -オレフィン重合体を1部分当たり $1 \sim 2$ 個のモノ又はジカルボン酸生成基を有するカルボン酸生成性部分で遊離ラジカル的にグラフト化し、この遊離ラジカルグラフト化の前に又はその後に又はそれと同時に、出発 α -オレフィン重合体を遊離ラジカルグラフト化以外の手段によって官能化することにより製造された油溶性の官能化され且つグラフト化された α -オレフィン重合体組成物であって、その重合体連鎖の少なくとも 75% が遊離ラジカルグラフト化以外の手段により酸生成性部分で官能化されており、しかも官能化され且つグラフト化された α -オレフィン重合体が平均して1重合体連鎖当たり $0.5 \sim 5$ 個の酸生成性部分を含有するようなものである、 α -オレフィン重合体組成物。
2. 出発 α -オレフィン重合体が遊離ラジカル的にグラフト化される前に官能化される請求項1記載の重合体組成物。
3. 出発重合体が α -オレフィンホモ重合体又は α -オレフィン共重合体からなる請求項1又は2記載の重合体組成物。
4. 出発重合体がエチレンから誘導される単位を $20 \sim 80$ 重量%及び少なくとも1種の $C_3 \sim C_{28}$ α -オレフィンから誘導される単位を $20 \sim 80$ 重量%有するエチレン/ α -オレフィン共重合体である請求項3記載の重合体組成物。
5. α -オレフィンがプロピレン又は1-ブテンである請求項4記載の重合体組成物。
6. 出発重合体が官能化され且つグラフト化される前に $800 \sim 5,500$ の \overline{M}_n を有する請求項1～5のいずれかに記載の重合体組成物。
7. 出発重合体の重合体連鎖の少なくとも約 30 重量%が官能化され且つグラフト化される前に末端エテニリデン不飽和を持つ請求項1～6のいずれかに記載の重合体組成物。
8. 該官能化された重合体が、該出発重合体を”エン”反応条件下に(i)(a)カル

ホキシシル基が隣接炭素原子上に位置しており且つ(b)該隣接炭素原子の少なくとも1個が該不飽和の一部である一不飽和 $C_4 \sim C_{10}$ ジカルボン酸、(ii)上記の(i)の誘導体、(iii)炭素-炭素二重結合がカルボキシ基と共役している一不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ モノカルボン酸、及び(iv)上記の(iii)の誘導体のうちの少なくとも1種からなる一不飽和カルボン酸反応体と接触させることにより製造されたものである請求項2～7のいずれかに記載の重合体組成物。

9. 該官能化された出発重合体がネオ-酸又はエステルである請求項2～8のいずれかに記載の重合体組成物。

10. (a)請求項1～9のいずれかに記載の重合体組成物と、(b)(i)1分子当たり1個のみの反応性アミノ基

を含有するアミン、(ii)1分子当たり1個のみのヒドロキシ基を含有するアルコール、(iii)1分子当たり少なくとも2個の反応性アミノ基を含有するポリアミン、(iv)1分子当たり少なくとも2個の反応性ヒドロキシ基を含有するポリオール、(v)1分子当たり少なくとも1個の反応性アミノ基及び少なくとも1個の反応性ヒドロキシ基を含有するアミノアルコール及び(vi)上記の(i)から(v)までの混合物のうちから選択される少なくとも1種の求核性後処理用反応体との反応生成物であって、ただし、該求核性後処理用反応体が(iii)、(iv)又は(v)のうちの1種以上を含むときは、前記の(a)と(b)との間の反応がグラフト化され且つ後反応された生成物混合物がゲルを含まないように保証させるため一官能性の連鎖停止又は末端キャップ用共反応体の存在下に行われたものである反応生成物からなる、油質組成物用の分散添加剤として有用なゲルを含まない組成物。

11. 該一官能性連鎖停止又は末端キャップ用共反応体が(a) $C_{12} \sim C_{400}$ ヒドロカルビル置換こはく酸又は無水物、(b)式 $RCOOH$ （ここで、Rは $C_{12} \sim C_{400}$ のヒドロカルビルである）の長鎖モノカルボン酸、(c)1分子当たり1個のみの反応性アミノ基を含有するアミン、(d)1分子当たり1個のみの反応性ヒドロキシ基を含有するアルコール、及び(e)前記の(a)～(d)の混合物から選択される一つである請求項10記載の組成物。

12. 潤滑油及び燃料油から選択される多割合の油と0.

0.1～4.9重量%の請求項1～11のいずれかに記載の油溶性組成物とを含む油組成物。

13. (a) 700～10,000の \overline{M}_n 及び1～5の多分

散性を有する油溶性不飽和 α -オレフィン重合体をその不飽和部位に官能化させ

(b)該重合体に、工程(a)の重合体の官能化の前に又はその後に又はそれと同時に、エチレン性不飽和カルボン酸生成性物質をグラフト化させ、その際にグラフト化を、遊離ラジカル開始剤の存在下に、該重合体がグラフト化され且つ官能化された後に該重合体が平均して1重合体連鎖当たり0.5～5個のカルボン酸生成性部分で置換されるように行い、

(c)工程(b)からの反応生成物を(i)1分子当たり1個のみの反応性アミノ基を含有するアミン、(ii)1分子当たり1個のみのヒドロキシル基を含有するアルコール、(iii)1分子当たり少なくとも2個の反応性アミノ基を含有するポリアミン、(iv)1分子当たり少なくとも2個の反応性ヒドロキシル基を含有するポリオール、(v)1分子当たり少なくとも1個の反応性アミノ基及び少なくとも1個の反応性ヒドロキシル基を含有するアミノアルコール及び(vi)上記の(i)から(v)までの混合物のうちから選択される少なくとも1種の求核性後処理用反応体と接触させることからなり、ただし、求核性後処理用反応体が1分子当たり1個よりも多い反応性の基を含有するときは、後処理用反応体をゲルを含まない組成物を

形成させるために一官能性連鎖停止又は末端キャップ用共反応体と組合せて使用されることからなる、請求項6記載のゲルを含まない組成物の製造方法。

エチレン共重合体分散添加剤

るからである。他方、高い分子量の P I B ($\bar{M}_n > 3,0$

00) は、あまりにも粘稠なために一般的な工業的プラクテスではこの物質を多くの操作において取扱うことができない。この問題は、PIBの分子量が5,000~10,000に増大するにつれてますます厳しくなる。

ポリイソブチレン (いわゆる”反応性ポリイソブチレン”) 中の末端エチレン性不飽和の量の増大はイソブチレンのBF₃接触重合により達成された。しかし、このような反応性ポリイソブチレン物質は、依然として、連鎖に沿ってどこか他のところに相当な量の不飽和を含有し得る。さらに、このような反応性ポリイソブチレン重合体を約2,000以上の分子量で製造することは困難であり、またそうであっても反応性ポリイソブチレンそれ自体は分子量が増大するにつれて前述のような粘度増加の不利益を依然として受けてしまう。

エチレン- α -オレフィン共重合体 (例えば、エチレ

ン-プロピレン共重合体及び非共役ジエンを含有する三元共重合体) のようなその他の重合体が無灰分分散剤の製造に好適な重合体として開示された。しかし、上記の分子量のエチレン- α -オレフィン共重合体は、成長している共重合体連鎖をこの分子量範囲内で停止させるために分子量調節剤としてのH₂と共にチーグラ-ナツタ触媒のみを使用することにより製造することができた。H₂又はその他の慣用のいわゆる”連鎖停止剤”を使用しないと、チーグラ-ナツタ触媒により製造された共重合体は、上記の範囲を大きく超えた分子量を有する傾向がある。(そのような高分子量の共重合体は、例えば、グラフト化されていない形で粘度指数向上剤として広く使用されており、そして後記のように窒素含有基によりグラフト化されたときは、分散兼粘度指数向上剤用重合体として一般に使用される)。連鎖停止剤としてH₂を使用することは共重合体のオレフィン性二重結合含量の飽和を生じさせるという欠点を有する。従って、これよりも低い分子量の共重合体を製造することは理論的には可能であったが、その低い不飽和含量 (及びこれに付随する低いグラフト共重合体収率) は分散剤を製造する際に例えばジカルボン酸部分との熱的”エン”反応によるさらなる官能化を非常に魅力のないものにしよう。

20,000~300,000の粘度平均分子量を有する高分子量エチレン-

プロピレン共重合体及びエチレンー

プロピレンージエン三元共重合体は、一般に、チーグラール触媒、例えば $VC1_4$ 又は $VOCl_3$ とハロゲン化有機アルミニウム及び（又は）ハロゲン化水素のようなハロゲン化物源とを使用して製造される。このような高分子量のEP及びEPDM重合体は粘度指数向上剤としての用途がある。

ヨーロッパ特許第17116号は、遊離ラジカル開始剤及び連鎖停止剤の存在下に5,000～500,000の

M_n を持つ油溶性炭化水素重合体又は共重合体を1～2

個のカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和 $C_3 \sim C_{10}$ カルボン酸によりグラフト化する方法を開示している。

米国特許第4557847号は、1又は2個のカルボン酸基又は無水物基を有するエチレン性不飽和カルボン酸物質、好ましくは無水マレイン酸をグラフト化したエチレンー α -オレフィン共重合体を少なくとも2個の第一アミン基を有するアルキレン又はオキシアルキレンアミン及び分岐鎖状の酸と反応させることにより製造された潤滑油用の粘度指数向上兼分散重合体添加剤を教示している。このエチレンー α -オレフィン共重合体は、

5,000～500,000の M_n を有する。

しかして、本発明は、官能化された重合体に1部分当たり1～2個のカルボン酸生成基を有するモノ又はジカルボン酸生成性部分を、官能化され且つグラフト化された重合体が1重合体連鎖当たり平均して0.5～5個のグ

ラフト化された酸生成性部分を含有するようにグラフト化することにより製造された油溶性の官能化され且つグラフト化された α -オレフィン重合体組成物であって、該官能化された出発重合体の官能化された重合体連鎖の少なくとも75%が遊離ラジカル的にグラフト化される前に一官能性であり、しかも該官能化された重合体が700～10,000の数平均分子量及び1～5の多分散性を有する不飽和 α -オレフィン出発重合体に官能化することにより製造されたようなもの

である油溶性の官能化され且つグラフト化された α -オレフィン重合体組成物を提供する。

この官能化され且つグラフト化された重合体は、さらに、(i) 1分子当たり1個のみの反応性アミノ基を含有するアミン、(ii) 1分子当たり1個のみのヒドロキシル基を含有するアルコール、(iii) 1分子当たり少なくとも2個の反応性アミノ基を含有するポリアミン、(iv) 1分子当たり少なくとも2個の反応性ヒドロキシル基を含有するポリオール、(v) 1分子当たり少なくとも1個の反応性アミノ基及び少なくとも1個の反応性ヒドロキシル基を含有するアミノアルコール及び(vi) 上記の(i)から(v)までの混合物のうちから選択される少なくとも1種の求核性後処理用反応体と反応させることができ、そしてこの官能化され且つグラフト化された重合体と後処理用反応体との間の反応は官能化され、グラフト化され且つ後反応された重合体がゲルを含まないことを保証す

るのに十分な連鎖停止又は末端キャップ用共反応体の存在下に行われる。

本発明の好ましい観点からみれば、不飽和 α -オレフィン重合体は、700～10,000、好ましくは800～5,500、例えば1,000～3,000の M_n を有する

エチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{28}$ α -オレフィンとの共重合体からなる。

本発明の他の好ましい観点からみれば、不飽和 α -オレフィン重合体は、重合体連鎖の少なくとも約30%、好ましくは少なくとも60%、さらに好ましくは少なくとも75%（例えば75～98%）が末端エテニリデン、即ちビニリデン不飽和を有することを特徴とする。

さらに他の観点からみれば、不飽和 α -オレフィン重合体は、遊離ラジカル的にグラフト化される前か又は後に又は同時にグラフト化されながら、重合体連鎖をエチレン性不飽和の部位で選択的に官能化させるのに有効な熱的”エン”反応条件、ネオ酸又はエステル生成性反応条件或いはさらにその他の反応条件の下で官能化される。

本発明は、まず第一に、出発重合体物質を、ゲル化及び粘度増加のようなその

他の悪影響（これには生成物混合物中の活性分散剤のレベルを商業的に満足できるレベルに上昇させるのに十分な遊離ラジカル的にグラフト化された酸部分の付加をしばしば伴う。）の恐れを同時に増大させることなく活性な分散剤に高い転化率で転化す

るのを可能にさせる。

本発明の分散剤物質は、これらが遊離ラジカル的にグラフト化され且つ後反応され α -オレフィン分散添加剤から予期されるよりも比較的高いレベルの活性成分を含有すると共に架橋レベルが低下しているために従来技術のものから異なるものである。また、本発明の分散添加剤は、この分散添加剤がどんなゲル化及び架橋の傾向も最小限にし且つその生産コストに関して生成物混合物の分散性を最高にするように未反応重合体の量を最低限にするように α -オレフィン重合体主鎖上でのカルボン酸生成性部分の分布を最適化させるという点で従来技術のものと異なっている。燃料においては、本発明の添加剤は、キャブレター及び燃料インジェクターが付着物から汚れる度合いを最小限にするように働く。さらに、本発明の添加剤は、優れた粘度特性を持っている。

また、本発明の方法は、高い活性成分含量（通常少なくとも60重量%、そして95重量%まで）と添加剤を取扱い容易にさせる有益な粘度特性とを同時に特徴とする潤滑油及び燃料用分散添加剤の製造を可能にさせる。さらに、本発明の方法は、このような分散添加剤を実質上ハロゲンを含まない物質として高濃度の形態で製造することができ、これによりハロゲン含有潤滑油添加剤と関連する腐蝕性、加工処理困難性及び環境上の関心事を減少させることができる。

α -オレフィン重合体

本発明で使用される重合体は、式 $H_2C=CHR^1$ （ここで、 R^1 は1～26個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である）を有する少なくとも1種の $C_3 \sim C_{28}$ α -オレフィンのホモ重合体又は共重合体であって、炭素-炭素不飽和、好ましくは高い末端エテニリデン不飽和度を含むものである。好ましくは、本発明において使用される重合体は、エチレンと、上記の式においてR

¹が1～18個の炭素原子を有するアルキル、さらに好ましくは1～8個の炭素原子を有するアルキル、もっと好ましくは1～2個の炭素原子を有するアルキルである少なくとも1種の α -オレフィンとの共重合体からなる。従って、有用な α -オレフィン単量体及び共単量体は、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、1-デセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセンなど及びこれらの混合物（例えばプロピレンと1-ブテンなどとの混合物）を包含する。このような重合体の例は、プロピレンホモ重合体、1-ブテンホモ重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体などであって、少なくとも何らかの末端及び（又は）内部不飽和を有するものである。好ましい重合体は、エチレンとプロピレンとの不飽和共重合体及びエチレンと1-ブテンとの不飽和共重合体である。本発明の共重合

体は、少量の、例えば0.5～5モル%の $C_4 \sim C_{18}$ 非共役ジオレフィン共単量体を含むことができる。しかし、本発明の重合体は α -オレフィンホモ重合体、 α -オレフィン共単量体の共重合体及びエチレンと α -オレフィン共単量体との共重合体のみからなる。本発明で使用する重合体のエチレンモル含量は、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%の範囲内にある。プロピレン及び（又は）1-ブテンがエチレンと共に共単量体として使用されるときは、そのような共重合体のエチレン含量は最も好ましくは45～65%であるが、これよりも多い又は少ないエチレン含量も存在できる。

本発明に使用される重合体は、一般に、700～10,000（例えば1,000～8,000）、好ましくは800～5,500、さらに好ましくは1,000～3,000（例えば1,500～2,500）の M_n を有する。700～5,000（例えば1,000～3,000）の範囲内の

\bar{M}_n を有する重合体が本発明において特に有用である。
 このような重合体の \bar{M}_n は、いくつかの既知の方法、例

えば、分子量分布の情報も与える粒度排除クロマトグラフィー（ゲル透過クロマトグラフィー（GPC））により決定することができる。

好適な重合体は、 \bar{M}_n に対する重量平均分子量の比（ \bar{M}_w ）／（ \bar{M}_n ）により決定したときに、典型的には

、狭い分子量分布（MWD）（これは多分散性ともいう）を有する。5以下、好ましくは4以下の \bar{M}_w / \bar{M}_n を有する重合体が特に望ましい。好適な重合体は、例えば1～5の多分散性を有する。従って、このような重合体は、一般に0.025～0.9dl/g、好ましくは0.05～0.5dl/g、最も好ましくは0.075～0.4dl/gの固有粘度（135℃でテトラリン中で測定して）を有する。本発明で使用される重合体は、好ましくは、グラフト化されたならば本質的に非晶質であるような結晶化度を示す。

本発明で使用する重合体は、重合体連鎖の約95%まで及びそれ以上が末端エテニリデン型不飽和を有するのをさらに特徴するものであるが、これらは α -オレフィン単量体、又は α -オレフィン単量体の混合物、又はエチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{28}$ α -オレフィン単量体との混合物を、少なくとも1種のメタロセン（例えばシクロペンタジエニル遷移金属化合物）及びアルモキサン化合物からなる触媒系の存在下に重合させることにより製造することができる。本発明において使用するのに好ましい共重合体である後者のタイプの共重合体は、式 $POLY-C(R^1)=CH_2$ {ここで、 R^1 は $C_1 \sim C_{28}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、さらに好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル、最も好ましくは $C_1 \sim C_2$ アルキル（例えばメチル又はエチル）であり、POLYは重合体連鎖を表わす}により特徴づけることができる。 R^1 アルキル基の鎖長は、重合に使用するために選択された共単量体によって変わる。重合体連鎖

の少量は末端エテニル、即ちビニル不飽和、即ち POLY-CH=CH_2 を含有でき、また重合体の一部は内部一不飽和、例えば $\text{POLY-CH=CH(R}^1\text{)}$ {ここで、 R^1 は上で定義した通りである} を含有できる。

本発明で使用するために意図される好ましい重合体においては、重合体連鎖の少なくとも約30%は末端エテニリデン不飽和を有する。このような重合体連鎖の好ましくは少なくとも50%、さらに好ましくは少なくとも60%、最も好ましくは少なくとも75% (例えば75~98%) は末端エテニリデン不飽和を示す。末端エテニリデン不飽和を示す重合体連鎖の%は、FTIR分光分析、滴定又は C^{13} NMRにより決定することができる。

本発明に使用するのに好ましい末端不飽和共重合体は、既知のメタロセン化学により製造することができる。本発明に使用するのに好ましい重合体は、1992年12月17日に出願された米国特許出願第992871号、992690号及び992192号に記載のようにして製造することもできる。

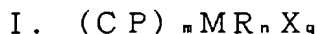
好ましい共重合体は、エチレンとその他の単量体、例えば3~28個 (好ましくは3~4個) の炭素原子を有する α -オレフィン (即ちプロピレン、1-ブテン及びそれらの混合物) とからなる単量体混合物を、少なくとも1種のメタロセン (例えばシクロペンタジエニル遷移金属化合物) 及びアルモキサン化合物からなる触媒系の

存在下に重合させることにより製造することができる。共単量体含量は、メタロセン触媒成分の選択により及び各種の単量体の分圧を制御することにより制御することができる。最も好ましくは、本発明で使用する重合体は、エチレンホモ重合体を実質上含まない。好ましい重合体の製造に使用される触媒は、有機金属配位化合物であって、これらは元素の周期律表 (「化学物理学ハンドブック」第56版、CRCプレス社、1975) の第4b族金属のシクロペンタジエニル誘導体であり、遷移金属のモノ、ジ及びトリシクロペンタジエニル並びにそれらの誘導体を包含する。特に望ましいのは、第4b族金属、例えばチタン、ジルコニウム及びハフニウムのメタロセンである。メタロセンとの反応生成物を形成させるのに使用されるアルモキサンは、それ自体アルミニウムトリアルキルと水との

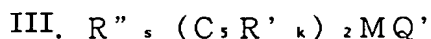
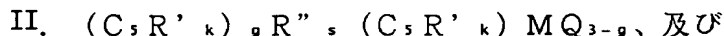
反応生成物である。

一般に、少なくとも1種のメタロセン化合物が触媒を形成させるのに使用される。金属は、最も好ましくはハフニウム及びジルコニウムである。シクロペンタジエニル環は非置換であってもよく又は1個以上の置換基（例えば1～5個の置換基）、例えばヒドロカルビル置換基（例えば5個までのC₁～C₅ヒドロカルビル置換基）又はその他の置換基、例えばトリアルキルシリル置換基を含有することができる。また、メタロセンは、1個、2個又は3個のシクロペンタジエニル環を含有することができる。しかし、2個の環が好ましい。

有用なメタロセンは、次の一般式



（ここで、C_pはシクロペンタジエニル環であり、Mは第4b族遷移金属であり、Rは1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基又はヒドロカルボオキシ基であり、Xはハロゲンであり、mは1～3の整数であり、nは0～3の整数であり、qは0～3の整数である）、



（ここで、(C₅R'_k)はシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各R'は同一であっても異なってもよく、水素或いは1～20個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル基のようなヒドロカルビル基、珪素含有ヒドロカルビル基、或いは2個の炭素原子がC₄～C₆環を形成するように一緒になっているヒドロカルビル基であり、R''はC₁～C₄アルキレン、ジアルキルゲルマニウム若しくは珪素又は2個の(C₅R'_k)環を架橋するアルキルホスフィン若しくはアミン基であり、Qは1～20個の炭素原子を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール又はアリールアルキル基のようなヒドロカルビル基、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルボオキシ基或いはハロゲン原子であり、互いに同一であっても異なってもよく、Q'は1～約20個の炭素原子を有するアルキリデン

基であり、sは0又は1であり、gは0、1又は2であり、sはgが0であるときは0であり、kはsが1であるときは4であり、またkはsが0であるときは5であり、Mは上で定義した通りである}

によって表わすことができる。ヒドロカルビル基の例はメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、2-エチルヘキシル、フェニルなどである。珪素含有ヒドロカルビル基の例は、トリメチルシリル、トリエチルシリル及びトリフェニルシリルである。ハロゲン原子の例は、塩素、臭素、弗素及び沃素であり、これらのハロゲンのうちでは塩素が好ましい。ヒドロカルボオキシ基の例はメトキシ、エトキシ、ブトキシ、アミルオキシなどである。アルキリデン基の例は、メチリデン、エチリデン及びプロピリデンである。

式Iにより表わされるメタロセンの例は、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペンチルなどのようなジアルキルメタロセンである。有利に使用できる式II及びIIIのメタロセンの例は、三塩化ペンタメチルシクロペンタジエニルチタンのようなモノシクロペンタジエニルチタノセン、ビス(インデニル)チタンジフェニルのような置換ビス(Cp)Ti(IV)化合物などである。有利に使用することができる式II及びIIIのジルコノセン

の例は、三塩化ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムなどである。二塩化シクロペンタジエニル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムのような混合シクロペンタジエニルメタロセン化合物も使用することができる。二塩化ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムがその他のメタロセンの例である。いくつかの好ましいメタロセンはビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、二塩化1,2-エチレン架橋ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムのラセミ及び(又は)メソ異性体である。

重合方法に有用なアルモキサン化合物は、環状又は線状であつてよい。環状のアルモキサンは一般式 $(R-AI-O)_n$ により表わすことができるが、線状のアルモキサンは一般式 $R(R-AI-O)_nR_2$ により表わすことができる

。これらの一般式において、Rは $C_1 \sim C_8$ アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル及びペンチルであり、nは3～20の整数であり、n'は1～20の整数である。好ましくは、Rはメチルであり、n及びn'は4～18である。一般に、例えばアルミニウムトリメチルと水からアルモキサンを製造すると、線状及び環状の化合物の混合物が得られる。好ましくは、それらは、水を、アルミニウムトリアルキル、例えばアルミニウムトリメチルをトルエン又は脂肪族炭化水素のような好適な有機溶媒に溶解してなる溶液と接触させることにより製造される。有利に使用でき

るアルモキサン中のアルミニウム対メタロセン中の総金属のモル比は、0.5 : 1～1,000 : 1、望ましくは1 : 1～100 : 1の範囲内にあってよい。好ましくは、このモル比は50 : 1～約5 : 1、さらに好ましくは20 : 1～5 : 1の範囲内にある。触媒系の製造に使用される溶媒は、不活性炭化水素、特に、触媒系に対して不活性である炭化水素である。このような溶媒にはイソブタン、ブタン、ペンタンなどが含まれる。

重合は、一般に20℃～300℃、好ましくは30℃～200℃の範囲内の温度で実施される。反応時間は臨界的ではなく、反応温度、共重合させる単量体などの因子に応じて数時間以上から数分間以下まで変わり得る。当業者ならば日常実験により所定のセットの反応パラメーターについて最適な反応時間を容易に得ることができるであろう。ここで説明する触媒系は、広い圧力範囲にわたってオレフィンを溶液重合させるのに好適である。好ましくは、重合は、10バール～3,000バールの圧力で、一般に40バール～2,000バールの圧力範囲内で完了し、最も好ましくは重合は50バール～1,500バールの圧力で完了する。重合させ、場合により触媒を失活（例えば、重合反応媒体を水又はメタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのようなアルコールと接触させるか或いは媒体を冷却又はフラッシュ蒸発させて重合反応を停止させるなどの慣用の方法により）させた後に、生成物重合体を既知の方法により回収すること

ができる。過剰の反応体をフラッシュ蒸発させることができる。重合は、液体ブ

ロピレンのような液体単量体又は液体単量体の混合物（例えば、反応媒体としての液体プロピレンと1-ブテンとの混合物）を使用して実施することができる。別法として、重合は、重合に対して不活性な炭化水素、例えばブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソオクタン、デカン、トルエン、キシレンなどの存在下に達成することができる。所定のセットの操作条件において製造されるであろう重合体生成物の分子量が所望するものよりも高いような状況においては、分子量の制御のために当業界において知られたどんな技術も、例えば水素の使用及び（又は）重合温度の制御のいずれも本発明の方法に使用することができる。また、所望ならば、重合は重合体の分子量を低下させるために水素の存在下に行うことができる。しかし、末端エテニリデン不飽和が重合体連鎖の少なくとも30%の好ましいレベルよりも減少しないようにするために注意を払うべきである。

しかし、好ましい重合体はエテニリデン型末端不飽和を有する反応性重合体であるので、重合体を添加H₂ガスの実質上不存在下に、即ち、重合体の分子量を実質的に減少させるのに有効な量で添加されるH₂ガスの不存在下に製造するのが好ましい。さらに好ましくは、重合は、重合帯域に装入されるエチレン単量体のモル数を基にして5 w p p m以下、さらに好ましくは1 w p p mの

添加H₂ガスを使用して実施される。

重合をバッチ式で実施するときは、反応希釈剤（必要ならば）、エチレン及び α -オレフィン共単量体が適当な反応器に適切な比率で装入される。

重合は、反応希釈剤（使用する場合）、単量体、触媒及び助触媒を反応器に同時に供給し、成分の滞留時間を所望の分子量の重合体を形成させるのに十分に長くさせるように溶媒、未反応単量体及び重合体を反応器から引き出し、重合体を反応混合物から分離することにより連続的に実施することができる。

官能化され且つ遊離ラジカル的にグラフト化された α -オレフィン重合体の製造

本発明によれば、不飽和 α -オレフィン重合体が、重合体連鎖上にカルボン酸生成性部分、即ち酸又は無水物又は酸エステル部分をランダムに結合させるように、重合体と一不飽和カルボン酸反応体、例えば無水マレイン酸とを反応させる

前に又は後に又はその反応と同時に、例えばカルボン酸生成性部分（好ましくは酸又は無水物部分）により、重合体連鎖上の炭素-炭素不飽和の部位を、好ましくは遊離ラジカル開始剤の存在下に、選択的に官能化される。

不飽和 α -オレフィン重合体は、重合体連鎖上に主として炭素-炭素不飽和（これはエチレン性又はオレフィン性不飽和ともいう）の部位に、好ましくはその部位のみに官能性部分、即ち酸、無水物、エステル部分などを

付加させる条件下で重合体を反応させることにより例えばカルボン酸生成性部分（好ましくは酸又は無水物）で官能化することができる。好ましい具体例において、この選択的な官能化は、不飽和 α -オレフィン重合体をハロゲン化することによって、例えば、重合体中に塩素又は臭素を60～250℃、好ましくは110～160℃、例えば120～140℃の温度で約0.5～10時間、好ましくは1～7時間にわたり通じることにより重合体の重量を基にして約1～8重量%、好ましくは3～7重量%まで塩素化又は臭素化させることによって達成することができる。次いで、ハロゲン化された重合体は、重合体に官能性部分を付加できる十分な一不飽和反応体、例えば一不飽和カルボン酸反応体と、100～250℃、通常は約180～235℃で約0.5～10時間、好ましくは3～8時間にわたり、得られる生成物がハロゲン化重合体1モル当たり所望のモル数の一不飽和カルボン酸反応体を含有するように、反応せしめられる。別法として、重合体と一不飽和カルボン酸反応体が混合加熱されると同時に熱い物質中に塩素が添加される。

不飽和 α -オレフィン重合体を官能化させるために使用される好ましい一不飽和反応体は、モノ及びジカルボン酸物質、即ち酸、無水物又は酸エステルからなり、(i)(a)カルボキシル基がビシナル（即ち隣接炭素原子上に位置している）であり且つ(b)該隣接炭素原子の少なくとも1個、好ましくは2個が該一不飽和の一部であ

る一不飽和C₄～C₁₀ジカルボン酸、(ii)上記の(i)の誘導体、例えば(i)の無水物又はC₁～C₅アルコールから誘導される(i)のモノ又はジエステル、(iii)炭素

—炭素二重結合がカルボキシル基と共役している、即ち構造—C=C—CO—である一不飽和C₃～C₁₀モノカルボン酸、及び(iv)上記の(iii)の誘導体、例えばC₁～C₃アルコールから誘導される(iii)のモノ又はジエステルを包含する。一不飽和カルボン酸物質(i)～(iv)の混合物も使用することができる。重合体と反応すると、この一不飽和カルボン酸反応体の一不飽和は飽和になる。従って、例えば、無水マレイン酸は重合体置換こはく酸無水物となり、アクリル酸は重合体置換プロピオン酸になる。このような一不飽和カルボン酸反応体の例は、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロルマレイン酸、クロルマレイン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、そしてこれらの低級アルキル（例えばC₁～C₄アルキル）酸エステル、例えばマレイン酸メチル、フマル酸エチル及びフマル酸メチルである。一不飽和カルボン酸反応体、好ましくは無水マレイン酸は、典型的には、重合体の重量を基にして約0.01%～約10%、好ましくは0.1～2.0%の量で使用される。

塩素化は通常は出発オレフィン重合体と一不飽和官能化用反応体との反応性の増大を助成するが、それは本発明で使用しようとする不飽和重合体、特に、高い末端結

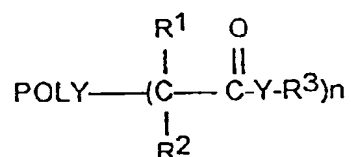
合含量及び反応性を持つ好ましい重合体については必要ではない。従って、好ましくは、不飽和重合体と一不飽和官能性反応体、例えばカルボン酸反応体は初期の熱的”エン”反応を起こさせるように高められた温度で接触せしめられ、その後、部分的に”エン”反応した重合体が遊離ラジカル開始剤の存在下にさらに反応される。エン反応は周知のことである。

別の具体例において、不飽和 α -オレフィン重合体は、重合体連鎖のエチレン性不飽和結合の部位において、コッホ反応によりカルボン酸、カルボン酸エステル又はチオールエステル官能基により選択的に官能化することができる。コッホ法は、少なくとも1個の炭素—炭素二重結合を有する少なくとも1種の重合体を含む重合体組成物を一酸化炭素及びコッホ触媒と接触させることからなる。触媒は、好ましくは典型的なブレンシュテッド酸又はルイス酸触媒である。コッホ反応に有用なこれらの触媒は、ヒドロホルミル化反応に有用なタイプの遷移金属触

媒から区別されるものである。コッホ反応は、炭素-炭素二重結合の部位にカルベニウムイオンを理論的に形成させるのに十分な態様で且つ条件で行われ、このカルベニウムイオンはアシリウム陽イオンを理論的に形成するように一酸化炭素と反応させることができ、これはまた水又は少なくとも1個のヒドロキシル基若しくは少なくとも1個のチオール基含有化合物よりなる群から選択される少なくとも1種の求核性トラップ剤と反応させ

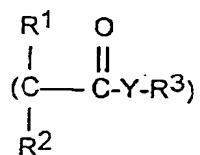
ることができる。コッホ反応は、重合体に適用すると、官能基、例えばカルボニル官能基を生成させるアシリウム陽イオンを形成させるように反応する重合体について95モル%以上のコッホ官能化重合体収率をもたらした。

このようなコッホ組成物は、次式



の官能化された重合体を含む。

上記の式において、POLYは700-10,000、好ましくは800-5,500、例えば1,000-3,000の M_n を有する重合体基であり、 n は重合体組成物中の重合体連鎖1個当たりの官能基、即ち次式



の基の平均値であり、0よりも大きい。特定の具体例においては、 n は $1 \leq n < 2$ であり、 $2 \leq n < 3$ であり、特に $n > 2$ である。 n は、 ^{13}C NMRにより決定するこ

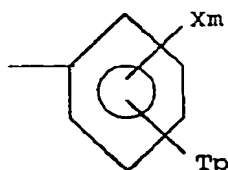
とができる。官能基の量は典型的に \overline{M}_n と共に増大する。典型的に、 \overline{M}_n についての官能基の数は、油質組成物に使用される重合体の約 5,000 ~ 7,000 の各 \overline{M}_n に

ついて約 $n = 1$ である。事実、重合体組成物の総重量につき十分な数の官能基が存在すべきである。

R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一であっても異なってもよく、 $-H$ 、各種のヒドロカルビル基及び重合体基から選択される。Y は O 及び S から選択される。好ましい具体例において、“離脱基” ($-YR^3$) は、 $HY-R^3$ の pK_a により決定して 12 以下、好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 8 以下の pK_a を有する。コッホ組成物は、“ネオ”官能化重合体として有用である。ここで、ネオ構造とは、官能基の少なくとも 50 モル%が両方とも H でない R^1 及び R^2 を有することを意味する。特定の具体例において、重合体は少なくとも 60、80 又は 90 モル%、さらには約 100 モル%のネオであり得る。POLY- は典型的に不飽和重合体から誘導される。好ましい不飽和重合体は、モノオレフィン単量体、ジオレフィン単量体から誘導されるポリアルケン並びにそれらの共重合体よりなる群から選択されるものを包含する。好ましい一具体例において、Y は酸素であり、官能基の少なくとも 50 モル%は両 R^1 及び R^2 をヒドロキシル基として有し、 R^3 は H 又はヒドロカルビル基である。離脱基が酸又はアルキルエステルである場合には、その離脱基の pK_a は重要ではない。典型的には、カルボン酸及びカルボン酸エステルは、12 個以上、例えば 13 ~ 15 個の離脱基を有する。ある具体例においては、離脱基は、12 以下、好ましくは 10 以下、さ

らに好ましくは 8 以下の pK_a を有するべきである。離脱基の pK_a は、その離脱基が比較的酸性でありかつ誘導体組成物のための誘導体化用化合物と容易に反応することを指示する。

特に好ましい組成物は、次式



(ここで、Xは電子吸引性置換基であり、Tは非電子吸引性置換基を表し、m及びpは0～5であり、mとpの和は0～5である)

の R^3 を有する。さらに好ましくは、Xは電子吸引性置換基であり、mは1～5、好ましくは1～3であり、Tはその存在が離脱基のpKaを12以上に増大させないように選択される置換基である。特に好ましい具体例においては、Xは $-Cl$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、シアノ基及びニトロ基から選択され、 $p=0$ である。好ましい R^3 は、2,4-ジクロルフェノールから誘導される。mが1よりも大きくpが1よりも大きいときは、各Tは同一であっても異なってもよい。

コッホ反応の機構は、不飽和重合体の制御された官能化を可能にさせる。これは、比較的安価な物質、例えば一酸化炭素を比較的低い温度及び圧力で使用するのが可能にさせる。離脱基 $-YR^3$ は、コッホ法により官能化

された重合体を誘導体化したときに除去し循環させることができる。重合体は、酸触媒又は求核性トラップ剤を錯化させた触媒の存在下に一酸化炭素と反応する。好ましい求核性トラップ剤は、水、一価アルコール、多価アルコール、ヒドロキシ含有芳香族化合物及び複素環置換フェノール性化合物よりなる群から選択される。触媒と求核性トラップ剤とは触媒錯体を軽視絵するように結合することができる。

酸触媒は、好ましくは HF 、 BF_3 、 $BF_3 \cdot H_2O$ 及び H_2SO_4 よりなる群から選択される。触媒錯体は、 $BF_3 \cdot xH_2O$ 、 $BF_3 \cdot (2,4\text{-ジクロルフェノール})$ 、 $BF_3 \cdot xH_2O - y(n\text{-ヘプタン酸})$ 、 $BF_3 \cdot y(n\text{-ヘプタン酸})$ 、 $BF_3 \cdot xH_2O \cdot zH_3PO_4$ 及び $BF_3 \cdot wCH_3SO_3H$ (ここで、xは0.5～1.5であり、yは0.5～2.0であり、zは0.5～1.5であり、Wは0.5～5.0である)よりなる群から選択することができる。酸性触媒又は触媒錯体は、好ましくは、 $-8.0 \sim -11.5$ 、さらに好ましくは -10

． 0 ～ - 1 1 . 5 のハメット酸性度値を有する。コッホ反応により不飽和重合体を官能化する方法は、1992年12月17日付け米国特許出願第992403号に詳述されている。

さらに他の好ましい具体例において、本発明の不飽和 α -オレフィン重合体は、出発重合体と一酸化炭素及びアルコールを、プロトン酸並びに(a)元素状又は化合物

形態のパラジウム、ロジウム、ルテニウム、インジウム及びコバルト金属のうちの少なくとも1種及び(b)銅化合物を含む触媒系の存在下に反応させることによりカルボン酸又はエステル部分により官能化することができる。好ましい具体例において、官能化された重合体は高い一官能化度を特徴とする。即ち、重合体連鎖の少なくとも65%、好ましくは少なくとも75%が、官能化される前に炭素-炭素不飽和結合が位置していたそれぞれの重合体連鎖における位置に1個のみの官能基（例えば酸又は無水物基）を含有する。 α -オレフィン重合体は、重合体を官能性部分の結合反応に付す前に又は後に又はそれと同時に反応させながら、前記の態様で、重合体連鎖に沿ってランダムに（炭素-炭素不飽和の部位に選択的に行われるのとは反対に）官能化させることができる。しかし、本発明の好ましい観点からみれば、重合体をそのそれぞれの重合体連鎖に沿ってランダム位置で官能化させる前に、重合体をオレフィン不飽和の部位で選択的に官能化することが好ましい。

重合体連鎖に沿って官能性部分をランダムに結合させることは、各種の方法により達成することができる。例えば、重合体は、溶液又は固体状で、遊離ラジカル開始剤の存在下に前記のような一不飽和カルボン酸反応体によりグラフト化することができる。溶液状で行うときは、グラフト化は、約100℃～250℃、好ましくは120℃～240℃の範囲の高められた温度で行われる。

好ましくは、遊離ラジカル開始グラフト化は、例えば1～50重量%、好ましくは5～30重量%の重合体（初期の総油溶液を基にして）を含有する鉱物性潤滑油溶液中で達成されよう。

使用することができる遊離ラジカル開始剤は、過酸化物、ヒドロペルオキシド及びアゾ化合物であつてよく、好ましくは、約100℃よりも高い沸点を有し且つグラフト化温度範囲内で熱分解して遊離ラジカルを与えるものである。これらの遊離ラジカル開始剤の代表例は、アゾブチロニトリル、2,5-ジメチルー3-ヘキセン-2,5-ビス-tert-ブチルペルオキシド及びジクメンペルオキシドである。開始剤は、使用するときは、一般に、反応混合物溶液の重量を基にして0.005重量%~1重量%の量で使用される。前記の一不飽和カルボン酸反応体物質及び遊離ラジカル開始剤は、典型的には約1.0:1~30:1、好ましくは3.0:1~6:1の重量比の範囲内で使用される。グラフト化は、好ましくは、窒素ガスシールのような不活性雰囲気下に行われる。得られるグラフト化重合体は、重合体連鎖に沿ってランダムに結合したカルボン酸（又はエステル若しくは無水物）部分を有することを特徴とする。もちろん、重合体連鎖の幾分かはグラフト化されないままであることを理解されたい。

グラフト化重合体の固体又は溶融形成方法においては、一不飽和カルボン酸反応体は、場合によりラジカル開

始剤を使用して、混練又は剪断装置において溶融共重合体にグラフト化される。この方法における溶融物質の温度は、約150~400℃の範囲内にある。エチレン- α -オレフィン重合体を遊離ラジカル的にグラフト化させる方法は、例えば、米国特許第4505834号、4749504号及び4863623号並びに英国特許第2055852A号に記載されている。

通常は、重合体の全部が一不飽和カルボン酸反応体と反応せず、反応混合物は未反応の重合体を含有する。典型的には、未反応の重合体は反応混合物から除去されず（何故ならば、そのような除去は困難であり、商業的に実行不可能であるから）、生成物混合物は、どの一不飽和カルボン酸反応体もストリッピングしてから、以下に説明するように、本発明の分散添加剤を製造するために少なくとも1種の求核性反応体、例えばアミン、アルコール又はアミノアルコールと、あるときは末端キャップ用反応体とさらに反応させるために使用される。

反応のため装入される重合体1モル当たりの反応した一不飽和カルボン酸反応体（反応を受けようと受けまいと）の平均モル数の特徴付けは官能価として定義される。この官能価は(i)得られた生成物混合物のけん化価を水酸カリウムを使用して決定すること、及び(ii)装入された重合体の数平均分子量 \bar{M}_n を当業界において周知の

方法を使用して決定することに基づいている。官能価は、得られる生成物混合物を参照することによってのみ定義される。得られた生成物混合物中に含まれる反応した重合体の量は次いで当業界において知られた方法により変化させる、即ち増加又は減少させることができるが、このような変化は前記のような官能価を変更させない。用語”グラフト化されたエチレン- α -オレフィン重合体”又は”官能化され且つグラフト化されたオレフィン重合体”などは、重合体混合物がこのような変化を受け

たかどうかを参照するために意図される。

従って、官能化され（不飽和部位で選択的に）且つ一不飽和カルボン酸反応体でグラフト反応された（ランダムな部位に） α -オレフィン重合体の官能価は、典型的には少なくとも0.5、好ましくは少なくとも0.8、最も好ましくは少なくとも約0.9であり、典型的には0.5から約5まで（例えば0.6から5まで）、好ましくは0.9から3まで変動する。

本発明で使用される遊離ラジカルグラフト化方法においては、選択された重合体、一不飽和カルボン酸反応体及び遊離ラジカル開始剤が、所望のランダムにグラフト化された（又は選択的に官能化され且つランダムにグラフト化された） α -オレフィン重合体物質を形成させるのに有効な時間及び条件下で接触される。一般に、重合体、一不飽和カルボン酸反応体及び遊離ラジカル開始剤は、通常約1:1～1:5の重合体対不飽和カルボン酸反応体のモル比で、一般に100～260℃、好ましくは約120～240℃の高められた温度で接触される。反応は、一般に、約1～20時間、好ましくは約2～6時間攪拌しながら行われる。反応は、好ましくは、実質上O₂及び水の不在下に行われ（競争的な副反応を回

避するため)、このために反応は乾燥 N_2 ガス又は反応条件下で不活性なその他のガスの雰囲気下を実施することができる。各反応体は反応帯域に別々に又は混合物として一緒に装入することができ、従って反応は連続的に、

半連続的に又はバッチ式で行うことができる。なお、一般的には必要ではないが、反応は、液体希釈剤又は溶媒、例えば鉱物性潤滑油、トルエン、キシレン、ジクロルベンゼンなどのような炭化水素希釈剤の存在下に行うことができる。このように形成された、ランダムにグラフト化された(又は選択的に官能化され且つランダムにグラフト化された)重合体物質は、例えば、反応混合物を所望ならば N_2 のような不活性ガスによりストリッピングして未反応の不飽和カルボン酸反応体を除去した後に、液体反応混合物から回収することができる。

このようにして得られた反応生成物混合物は、驚いたことに、不純物としての沈降物又はその他の固形副生物の含有量が相当に減少しており、従って濾過、遠心分離、清澄化、相分離又はその他の慣用の生成物精製処理を行うことなく、潤滑油に使用するための分散添加剤の製造中間体として使用できることがわかった。好ましい反応生成物混合物は、エチレン- α -オレフィン重合体に"エン"又は"コッホ"反応を行い、次いで生じた重合体物質を遊離ラジカル的にグラフト化させることにより製造される。従って、好ましい反応生成物混合物は、塩素を実質的に含まないようにすることによって、即ち25重量ppm以下、好ましくは10ppm以下の塩素含量とすることによってさらに改善される。

本発明の一局面は、 α -オレフィン重合体の種々の重合体連鎖上のカルボン酸(無水物)置換基の統計的分布

を制御する能力又は少なくとも有利に変更させる能力にある。例えば、エチレン-1-ブテン共重合体(37.

5の数平均重合度、1400の \overline{M}_n 、50重量%のエチレン含量を有し且つ平均してその重合体連鎖の少なくとも30%が末端エテニリデン不飽和を含有する)に無水マレイン酸をランダムに遊離ラジカル的にグラフト化させることを想定して、1連鎖当たり平均" m "個の無水物基が存在するも

のと仮定して、“ n ”個のグラフト化された無水物基を有する連鎖の数分率 (P_n) 及び重量分率 (P_w) を下記の表 I - V に例示する。表 VI ($m = 2$) は、各共重合体連鎖の末端に 1 個の無水物基を付加させるために熱的“エン”反応を使用し、次いで遊離ラジカル的にグラフト化を行うことにより得られた結果を例示する。

表 I (m=1)

n	P_n	P_w
0	0.5000	0.2433
1	0.2500	0.2500
2	0.1250	0.1892
3	0.0625	0.1267
4	0.0313	0.0794
5	0.0156	0.0477
6	0.0078	0.0279
7	0.0039	0.0159
8	0.0020	0.0090

表 II (m=2)

n	P_n	P_w
0	0.3333	0.1052
1	0.2222	0.1462
2	0.1481	0.1481
3	0.0988	0.1326
4	0.0658	0.1109
5	0.0439	0.0890
6	0.0293	0.0693
7	0.0195	0.0529
8	0.0130	0.0397

表 III (m=3)

n	P_n	P_w
0	0.2500	0.0575
1	0.1875	0.0913
2	0.1406	0.1045
3	0.1055	0.1055
4	0.0791	0.0994
5	0.0593	0.0898
6	0.0445	0.0787
7	0.0334	0.0676
8	0.0250	0.0571

表 IV (m=4)

n	P_n	P_w
0	0.2	0.035733
1	0.16	0.06144
2	0.128	0.075435
3	0.1024	0.081374
4	0.08192	0.08192
5	0.065536	0.078993
6	0.052429	0.07396
7	0.041943	0.06778
8	0.033554	0.061114

表 V (m=5)

n	P_n	P_w
0	0.166667	0.024074
1	0.138889	0.043827
2	0.115741	0.056327
3	0.096451	0.063443
4	0.080376	0.066622
5	0.06698	0.06698
6	0.055816	0.065367
7	0.046514	0.062432
8	0.038761	0.058659

表 VI (m=2 "エン")

n	P_n	P_w
0	0	0
1	0.5	0.243333
2	0.25	0.25
3	0.125	0.189167
4	0.0625	0.126667
5	0.03125	0.079375
6	0.015625	0.047708
7	0.007813	0.027865
8	0.003906	0.015938
	~ 100%	~ 100%

表 I - V を参照するに、1 重合体連鎖当たり平均して 1 個の無水物基よりも低いレベル ($m < 1$) でのランダムグラフト化 (遊離ラジカル開始による) は多官能性のゲル化性生成物の割合 (%) を減少させるが、それはまた未反応重合体の

レベルを有意に増大させることがわかる。もちろん、これは希釈剤としての出発重合体を”廃棄”させることになる。同様に、1重合体連鎖当たり平均して3個よりも多い無水物基 ($m > 3$) をグラフト化させることは”廃棄”される(未反応の)重合体の量を大いに削減させるが、これはゲル化性の生成物の量を不当に増大させる。表VIを参照するに、まず熱的”エン”反応を実施することにより α -オレフィン重合体連鎖の末端に1個の無水物基が付加され、次いでその重合体を遊離ラジカル的なグラフト化に付すことにより重合体連鎖に添ってさらに追加の無水物基がランダムにグラフト化されると、官能化されていない重合体連鎖はあるとしても少なく、また重合体が遊離ラジカルによるグラフト化のみを受けたときよりも高度に官能化された連鎖も少ないことがわかる。従って、”エン”反応と遊離ラジカルによるグラフト化の使用は、廃棄される重合体を少なくさせると同時にゲル形成の恐れも低下させることになる。もちろん、重合体がランダム遊離ラジカルグラフト化工程の前に又はその間に又はその後、”エン”反応に代えて例えばコッホの化学又はヒドロホルミル化の化学反応を使用して選択的に官能化されるとしても、表VI

に例示した結果と類似の結果がえられることが理解できよう。

本発明で意図される官能化され且つグラフト化された α -オレフィン重合体の収率を増大させても、本発明の方法により形成された所望の α -オレフィン重合体(例えば無水こはく酸で置換されたエチレン-プロピレン共重合体)からなる反応生成物混合物は、一般に、若干の未反応重合体(即ち、カルボン酸生成性部分により置換されていない重合体)を含有する。一般に、未反応重合体の濃度は少なくとも40重量%以下(例えば、5~35重量%)、さらに好ましくは30重量%以下(例えば10~25重量%)、そしてさら好ましくは25重量%以下である。

反応帯域に装入される本発明の α -オレフィン重合体は、単独で装入することができ、又は1~20個の炭素原子を有するアルケン(ブテン、ペンテン、オクテン、デセン、ドデセン、テトラデセンなど)から誘導されるその他のポリアルケン、 $C_3 \sim C_{10}$ 、例えば $C_2 \sim C_5$ モノオレフィンのホモ重合体及び $C_2 \sim C_{10}$ 、

例えば $C_2 \sim C_5$ モノオレフィンの共重合体（これらの追加の重合体は少なくとも約900の \overline{M}_n 、約4.0以下、好ましくは3.0以下（例えば1.2～2.8）の分子量分布を有する）と共に（例えば混合物として）装入することができる。このような好ましい追加のオレフィン重合体は多モル量の $C_2 \sim C_{10}$ 、例えば $C_2 \sim C_5$ モノオレフィン

を含む。このようなオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、1-オクテン、スチレンなどが含まれる。追加的に装入されるホモ重合体の例は、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ- n -ブテン並びにこのようなオレフィンの2種以上の共重合体、例えばエチレンとプロピレンとの共重合体（本発明において使用される好ましいエチレン- α -オレフィン共重合体について前記した以外の慣用の方法により製造されたもの、即ち、実質上飽和されているエチレン-プロピレン共重合体であって、重合体連鎖の約10重量%以下がエチレン性不飽和を含有するもの）、ブチレンとイソブチレンとの共重合体、プロピレンとイソブチレンとの共重合体などである。その他の共重合体としては、少モル量、例えば1～10モル%の共単量体が $C_4 \sim C_{18}$ 非共役ジオレフィンであるもの、例えばイソブチレンとブタジエンとの共重合体などが含まれる。反応に装入されるこのような追加のオレフィン重合体は、通常少なくとも約700、一般に1,200～5,000

0、さらには好ましくは1,500～4,000の \overline{M}_n を有する。特に有用なこの種の追加のオレフィン重合体は、1,500～3,000の範囲内の \overline{M}_n を有し、連鎖1個当たりほぼ1個の二重結合を有する。そして特に有用な追加のこの種の重合体はポリイソブチレンである。さらに好ましいのは、このようなポリイソブチレンと、エチレン-プロピレン共重合体であってその共重合体連鎖の少

なくとも30重量%が前記のように末端エテニリデン-不飽和を有するものとの混合物である。

求核性後処理用反応体

前記のように製造されたカルボン酸生成性部分、即ち酸、酸無水物又はエステル部分により置換された（即ち選択的に官能化され且つランダムにグラフト化された） α -オレフィン重合体は、本発明の新規な分散剤を形成させるために好適な求核性後処理用反応体と接触させることができる。グループ(i)の後処理用反応体、即ち、単一の反応性アミノ基を有するアミンは、分子内に一般に2～約60個、好ましくは2～40個（例えば3～20個）の総炭素原子及び約1～12個、好ましくは2～12個、最も好ましくは2～6個の窒素原子を含む。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであってよく又はその他の基、例えばアルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基、モルホリン基などを含有することができる。グループ(i)のアミンは、1個のみの反応性（第一又は第二）アミノ基を含有でき、その他の反応性の基は存在できない。本明細書において使用するとき、用語“反応性の基”とは、 α -オレフィン重合体に結合しているカルボン酸生成性部分と反応して例えばエステル、アミド、イミド、オキサゾリンなどの結合を形成させることができる第一若しくは第二アミノ基又はヒドロキシル基のような求核性の基を表わすことを意味する。1個のみの反応性の基を有するアミンを求核性反応体と

して使用することによって、置換された α -オレフィン重合体のカルボン酸（無水物又はエステル）基の間の架橋が回避される。1個の第一アミノ基と1個又はそれ以上の第三アミノ基を含有するポリアミン、例えばN-（3-アミノプロピル）モルホリンがグループ(i)の好ましいアミンである。

グループ(i)のアミンの例は、N-（2-アミノエチル）モルホリン、N，N-ジメチルエチレンジアミン、N，N-ジエチルエチレンジアミン、N，N-ジメチル-1，3-プロパンジアミン及びN-（アミノメチル）ピリジンを包含する。

グループ(ii)の後処理用反応体、即ち、1分子当たり単一の反応性ヒドロキシル基を有するアルコールは、一般に4～約8個の炭素原子を有し、例えばC₄～C₈脂肪族アルコール、例えばブタノール、ペンタノール及びヘキサノールを包含する。4個未満の炭素原子を有するアルコールの使用は、一般的にその揮発性

が低いために避けるべきである。また、8個よりも多い炭素原子を有するアルコールは、後反応させた生成物から未反応の高分子量アルコールを除去することは困難であること及び生成物混合物中の未反応の高分子量アルコールの存在は好ましくない粘度特性を有する分散添加剤をもたらす可能性があることのために避けるべきである。

グループ(iii)の後処理用反応体、即ち、1分子当たり少なくとも2個の反応性アミノ基を含有するポリアミ

ンは、一般に、1分子当たり2～60個、好ましくは2～40個（例えば3～20個）の総炭素原子及び2～12個、好ましくは2～9個、最も好ましくは3～9個の窒素原子を含む。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであってよく又はその他の基、例えばアルコキシ基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基、モルホリン基などを含有するヒドロカルビルアミンであってよい。グループ(iii)の好ましいアミンは、脂肪族飽和アミンである。上記のタイプの最も好ましいアミンは、少なくとも2個の第一アミノ基及び少なくとも1個、好ましくは少なくとも3個の第二アミノ基を含有する。

グループ(iii)の好適なアミンの例としては、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、ジエチレントリアミンのようなポリエチレンアミン、1, 2-プロピレンジアミンのようなポリプロピレンアミン、ジ(1, 3-プロピレン) トリアミン、N, N-ジ(2-アミノエチル) エチレンジアミン、ジ-及びトリ-タローアミン、これらの混合物が含まれる。その他の有用なグループ(iii)のアミンとしては、1, 4-ジ(アミノメチル) シクロヘキサンのような脂環式ジアミン、イミダゾリン及びN-アミノアルキルピペラジンのような複素環式窒素化合物が挙げられる。このようなアミンの例としては2-ペンタデシルイミダゾリン、N-(2-アミノエチル) ピペラジンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

市販のアミン混合物も有利に使用することができる。1分子当たり平均して約5～7個の窒素原子を有する低価格のポリ(エチレンアミン)化合物が、”ポリ

アミンH”、“ポリアミン400”、“ダウポリアミンE-100”などの商品名で市販されている。

有用なグループ(iii)のアミンはポリオキシアルキレンポリアミンも包含する。アルキレン基は、2～7個、好ましくは2～4個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐鎖状であってよい。

上記のポリオキシアルキレンポリアミン、好ましくはポリオキシアルキレンジアミン及びポリオキシアルキレントリアミンは、200～4,000、好ましくは400～2,000の \overline{M}_n を有し得る。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンは、200～2,000の平均分子量 \overline{M}_n を有するポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン及びポリオキシプロピレントリアミンを包含する。ポリオキシアルキレンポリアミンは、市販されており、例えばジェファーソン・ケミカル社から商品名“ジェファーソンD-230、D-400、D-100、D-2000、T-403”などとして入手できる。

グループ(iii)のアミンの特に好ましい種類は、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン(PACM)並びにPACMのオリゴマー及びPACMとその異性体又は類似体との混合物(PACMオリゴマーは1分子当たり

平均して2～6個又はそれ以上(通常3～4個)のシクロヘキシル環を含有する)からなる。PACMオリゴマーの総窒素含量は、一般に8～16重量%、好ましくは10～14重量%よりなる。PACMオリゴマーは、メチレンジアニリンの高圧接触水素化により製造されるPACM含有生成物からの重質副生物又は残液から例えば分別又は蒸留によって得ることができる。

グループ(iii)のアミンのさらに他の好ましい種類は、ポリアミンと α 、 β -不飽和化合物との反応生成物からなるポリアミド及び関連アミンである。

脂肪族、シクロ脂肪族、複素環式などの(ただし芳香族ではない)どんなポリアミンも、それがアクリル性二重結合を越えて付加し、例えばアクリレート型化合物のカルボニル基と又はチオアクリレート型化合物のチオカルボニル基とアミ

ド化できるならば、使用することができる。

ポリアミド基はアルキル、シクロアルキル又は複素環式基からなっていてよく、これらは、アミド-アミンの製造のために選択された条件下で反応混合物のどの成分にも実質上不活性である基によって置換され得るものである。このような置換基としては、ヒドロキシル、ハライド（例えばC l、F、I及びB r）、-S H及びアルキルチオ基が含まれる。1個又はそれ以上がアルキル基であるときは、そのようなアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であってよく、一般に1～20個、通常1～10個、

好ましくは1～4個の炭素原子を有する。このようなアルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどである。1個又はそれ以上がシクロアルキルであるときは、シクロアルキル基は、一般に3～12個、好ましくは3～6個の炭素原子を有する。このようなシクロアルキル基の例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロヘキシル、シクロオクチル及びシクロドデシルである。1個又は以上が複素環式基であるときは、複素環式基は一般に6～12員環であって1個又はそれ以上の環炭素原子が酸素又は窒素により置き換えられているような環を少なくとも1個有する化合物からなる。このような複素環式基の例は、フリル、ピラニル、ピリジル、ピペリジル、ジオキサニル、テトラヒドロフリル、ピラジニル及び1, 4-ジオキサジニルである。

α , β -エチレン性不飽和カルボン酸又はエステル化合物の例は、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸及びメタクリル酸のメチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル及びイソブチルエステル、そして2-ブテン酸でなどある。

α , β -エチレン性不飽和カルボン酸チオエステル化合物も使用することができる。このような α , β -エチレン性不飽和カルボン酸チオエステルの例は、2-ブテン酸メチルメルカプト及び2-ヘキセン酸エチルメルカ

プトなどである。

α , β -エチレン性不飽和カルボキシアミド化合物も使用することができる。

このような α ， β -エチレン性不飽和カルボキシアミド化合物は2-ブテンアミド及び2-ヘキセンアミドなどである。

α ， β -エチレン性不飽和チオカルボン酸化合物も使用することができる。このような α ， β -エチレン性不飽和チオカルボン酸化合物の例は2-ブテンチオ酸及び2-ヘキセンチオ酸などである。

α ， β -エチレン性不飽和ジチオ酸及び酸エステル化合物も使用することができる。このような化合物の例は2-ブテンジチオ酸及び2-ヘキセンジチオ酸などである。

α ， β -エチレン性不飽和チオカルボキシアミド化合物も使用することができる。このような化合物の例は2-ブテンチオアミド、2-ヘキセンチオアミド、2-デセンチオアミド、3-メチル-2-ヘプテンチオアミド、3-メチル-2-ブテンチオアミド、3-シクロヘキシル-2-ブテンチオアミド、2-メチル-2-ブテンチオアミド、2-プロピル-2-プロペンチオアミド、2-イソプロピル-2-ヘキセンチオアミド、2，3-ジメチル-2-ブテンチオアミド、3-シクロヘキシル-2-メチル-2-ペンテンチオアミド、N-メチル-2-ブテンチオアミド、N，N-ジエチル-2-ヘキセンチオアミド、N-イソプロピル-2-デセンチオアミド、

N-*t*-ブチル-2-プロペンチオアミド、N-オクタデシル-2-プロペンチオアミド、N，N-ジドデシル-2-デセンチオアミド、N-シクロプロピル-2，2-ジメチル-2-ブテンチオアミド、2-プロペンチオアミド、2-メチル-2-プロペンチオアミド、2-エチル-2-プロペンチオアミドなどである。

本発明に従ってポリアミンと反応させるのに好ましい化合物は、アクリル酸の低級アルキルエステル及び（低級アルキル）置換アクリル酸の低級アルキルエステルである。好ましい具体例において、これらの化合物は、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル、例えばアクリル酸メチル又はエチル及びメタクリル酸メチル又はエチルである。選択された α ， β -不飽和化合物が酸素を含有するときは、ポリアミンとの反応から得られる生成物は少なくとも1個のアミド結合（-C

(O) N<) を含有するが、このような物質はここでは”アミド-アミン”と称する。同様に、選択された α , β -不飽和化合物が硫黄を含有するときは、ポリアミンとの反応から得られる生成物はチオアミド結合 ($-C(S)N<$) を含有するが、このような物質はここでは”チオアミド-アミン”と称する。

グループ(iv)の後処理用反応体、即ち、少なくとも2個の反応性ヒドロキシル基を含有するポリオールは、一般に1分子当たり100個までの総炭素原子及び2~10個、好ましくは3~8個のヒドロキシル基を含む。こ

れらのポリオールは、その構造及び化学組成において全く多様である。例えば、それらは所望に応じて、置換又は非置換の、立体障害又は非立体障害の、直鎖状の又は分岐鎖状のものであってよい。代表的なポリオールは、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのようなアルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのようなポリグリコール、そしてその他のアルキレングリコール及びポリアルキレングリコールであってそのアルキレン基が2~約8個の炭素原子を有するものである。その他の有用な多価アルコールは、グリセリン、グリセリンモノメチルエーテル、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、9, 10-ジヒドロキシステアリン酸のエチルエステル、3-クロル-1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、ピナコール、テトラヒドロキシペンタン、エリスリトール、1, 4-シクロヘキサンジオール、炭水化物、例えばグルコースなどを包含する。

使用できるポリオールに包含されるのは、環状ポリ(メチロール)化合物、例えば2, 2, 6, 6-テトラメチロールシクロヘキサノール、テトラヒドロ-3, 3, 5, 5-テトラキス(ヒドロキシメチル)-4-ピラノール及びテトラヒドロ-3, 3, 5-トリス(ヒドロキシメチル)-5-メチル-4-ピラノール並びに複素環式ポリオールである。

グループ(v)の後処理用反応体、即ち、1分子当たり

少なくとも1個の反応性アミノ基及び少なくとも1個の反応性ヒドロキシル基を含有するアミノアルコールは、約50個までの総炭素原子、好ましくは10個ま

での総炭素原子、そして約1～5個の窒素原子、好ましくは1～3個の窒素原子を有し且つ約1～15個のヒドロキシル基、好ましくは1～5個のヒドロキシル基を有するアミノアルコールを包含する。好ましいアミノアルコールには、2～3個のヒドロキシル基を有し且つ4～8個の総炭素原子を含有する2, 2-二置換-2-アミノ-1-アルカノールが含まれる。このようなアミノアルコールの例としては、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール（これはTHAMとして知られる）又はトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンが含まれる。THAMがその有効性、入手性及び低価格の故に特に好ましい。

後処理用反応体(i)～(v)は単独で又はお互いの混合物として使用することができる。しかし、以下に詳細に説明するように、後処理用反応体が多官能性化合物、即ち、1個よりも多い反応性の基（その反応性の基がアミノ基又はヒドロキシル基であろうとなかろうと）からなるときは、グラフト化され且つ後処理された生成物混合物がゲルを含まないことを保証させるのに十分な連鎖停止又は末端キャップ用反応体を多官能性の後処理用反応

体と共に使用することが必要である。

連鎖停止用反応体

本発明で使用するための連鎖停止又は末端キャップ用反応体は、グループ(i)～(v)の多官能性後処理用反応体中に存在する反応性アミノ基又は反応性ヒドロキシル基と反応し或いは α -オレフィン重合体にグラフト化し又はさもなくば結合している酸生成基と反応して、グラフト化され且つアミノ化又はエステル化された α -オレフィン重合体中の未反応のアミノ基又はヒドロキシル基とのさらなる反応に起因する架橋やゲル化及び（又は）粘度増加を抑制することができる一官能性反応体を包含する。好ましい連鎖停止又は末端キャップ用反応体には、例えば、ヒドロカルビル基内に約12～400個の炭素原子を有するヒドロカルビル置換ジカルボン酸無水物又は酸、好ましくはヒドロカルビル置換こはく酸無水物又はこはく酸、式 RCOOH （ここで、Rは12～400個の炭素原子を有す

るヒドロカルビル基である)の長鎖モノカルボン酸;グループ(ii)の求核性後処理用反応体と関連させて前記したタイプのアルコール化合物、即ち、1分子当たり1個のみのヒドロキシル基を有するアルコール化合物;グループ(i)の後処理用反応体と関連させて前記したタイプのアミン化合物、即ち、1分子当たり1個のみの反応性アミノ基を有するアミン化合物が含まれる。ヒドロカルビル基は本質的に脂肪族であり、アルケニル及びアルキル基を包含する。長鎖の酸及び無

水物は、特にグラフト化反応を潤滑油中で行うときは、それが反応した油分子に分散性を付与する能力並びにその大きい可溶化効果を与えるために、好ましい。好ましい一具体例において、連鎖停止又は末端キャップ用反応体は、 $C_{12} \sim C_{49}$ ヒドロカルビル置換こはく酸無水物、例えば $C_{12} \sim C_{18}$ ヒドロカルビル置換こはく酸無水物からなる。他の好ましい具体例において、ヒドロカルビル置換基は50～400個の炭素原子を有する。

カルボン酸又は無水物のヒドロカルビル部分、例えばアルケニル基は、主としてその入手容易性及び低価格の故に、好ましくは $C_2 \sim C_5$ モノオレフィン重合体から誘導される。この重合体は、一般に約140～6,500、好ましくは700～5,000、もっと好ましくは700～3,000の M_n を有する。特に好ましい重合体はポリイソブチレンである。特に好ましい連鎖停止用反応体は、ポリイソブチレンこはく酸無水物であってそのポリイソブチレン部分の M_n が700～2,500であるものを包含する。

予備反応された後処理用反応体/連鎖停止用反応体

1個よりも多い反応性アミノ及び(又は)ヒドロキシル基を有する前記の求核性後処理用反応体(iii)～(v)と連鎖停止又は末端キャップ用反応体は、後処理用反応体の1個の反応性基がグラフト化された重合体の酸生成性部分との反応に対して依然として利用できるように、連鎖停止又は末端キャップ用反応体が一般に後処理用反

応体に塩、イミド、アミド、アミジン、エステル又はその他の結合を通して結合されるようにして予備反応させることができる。これらの予備反応された物質の便利な供給源は、周知のカルボン酸誘導体、例えば潤滑油用分散剤として使用されるスクシンイミドであるが、ただしそれらがグラフト化された重合体とさらに反応することができる反応性アミン及び（又は）ヒドロキシル基を保持していることが条件である。

重合体置換モノ及びジカルボン酸物質と後処理用反応体との反応

選択された、官能化され且つ酸生成性部分でグラフト化された重合体、即ち、エチレン-プロピレン共重合体置換こはく酸無水物は、任意の個々の後処理用反応体（又は後処理用反応体及び連鎖停止又は末端キャップ用反応体）又はこれらの反応体の任意の2種以上の任意の組合せと反応させることができる。即ち、例えば、ゲルを含まない反応を確保するために1個よりも多い反応性の基を有する反応体を使用されるときに十分な一反応性の反応体を使用される限りでは、1種以上の一反応性アミン、一反応性アルコール、ポリアミン、ポリオール及び（又は）アミノアルコールを使用することができる。

官能化され且つ酸生成性部分でグラフト化された重合体と求核性後処理用及び（又は）連鎖停止若しくは末端キャップ用反応体との間の反応は、例えば、5～95重量%の重合体を実質上不活性の有機溶媒又は希釈剤中に

含有する溶液を100～250℃、好ましくは125～175℃に、一般に1～10時間、例えば2～6時間にわたり所望の量の水が除去されるまで加熱することによって容易に達成される。好適な希釈剤は、例えば、脂肪族、シクロ脂肪族及び芳香族炭化水素並びにこれらの相当するハロゲン化炭化水素、特に塩素化炭化水素を包含する。これらの希釈剤は、ベンゼン、トルエン、クロルベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、又はこれらの混合物により例示される。鉱油、特に低粘度の鉱油は非常に良好な希釈剤である。好ましい希釈剤は潤滑粘度の鉱油である。

カルボン酸物質で置換された重合体対アミン反応体並びにその他の求核性後処理用反応体及び連鎖停止又は末端キャップ用反応体の当量の反応比は、例えば反応体及び形成される結合のタイプによって相当に変えることができる。一般に、

アミン化合物又はその他の求核性反応体をカルボン酸物質で置換した重合体、即ち、前記の一不飽和カルボン酸又はその無水物若しくはエステル誘導体のいずれかから誘導されたカルボン酸生成性部分を含有する重合体と反応させるときは、求核性反応体1当量当たり0.05～4.0モル、好ましくは0.5～2.0モル、例えば0.6～1.5モルのカルボン酸部分含量（例えばグラフト化された無水マレイン酸含量）が使用される。

本発明に従う無灰分分散剤の好ましい種類は、無水こはく酸基で置換され、そしてポリエチレンポリアミン、

例えばテトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレンアミン、例えばポリオキシプロピレンジアミンと反応させ且つポリイソブチレンこはく酸無水物連鎖停止用反応体と反応させたエチレン-プロピレン共重合体又はエチレン-1-ブテン共重合体から誘導されるものである。無灰分分散剤の他の好ましい種類は、こはく酸無水物基で置換され且つ一官能性複素環式アミン、例えばN-(3-アミノプロピル)モルホリンと反応させたエチレン-プロピレン共重合体又はエチレン-1-ブテン共重合体から誘導されるものである。

油質組成物

分散剤として使用される本発明の組成物は、潤滑油（又は燃料）に具合の良いどんな方法によっても配合することができる。従って、これらの分散剤は、それらを潤滑油（又は燃料）に所望の分散剤濃度で、典型的には潤滑油（又は燃料）について0.01～49重量%の量で分散又は溶解させることにより潤滑油（又は燃料）に直接添加することができる。このような追加の潤滑油（又は燃料）への配合は、室温又は高められた温度で行うことができる。

分散剤濃厚物は、典型的には、（活性成分（A I）基準で）3～45重量%、好ましくは10～35重量%の分散添加剤及び典型的に30～90重量%、好ましくは40～60重量%のベース油（濃厚物の重量を基にし

て）を含有する。

本発明の分散剤生成物は、各種の環境において測定して非常に良好な分散特性を持っている。本発明の生成物を原油精製プロセス流れ及びその他の炭化水素流体プロセス流れに配合するときに、それらが防汚剤として機能する場合には、それらは一般に上記の流れについて例えば100ppmまで、例えば5～50ppmの量で使用される。

本発明の分散剤生成物が通常液体の石油燃料、例えばケロシン、ジーゼル燃料、家庭用加熱燃料油、ジェット燃料などを含めて沸点65℃～430℃の中質蒸留油に使用されるときは、燃料中に典型的には0.001～0.5重量%、好ましくは0.005～0.15重量%（組成物の全重量を基にして）の範囲内の添加剤濃度が通常使用される。このような燃料の性質は、例えば、アメリカ材料試験協会（ASTM）から得られるASTM仕様D#396-73（燃料油）及びD#439-73（ガソリン）により例示されるように周知である。また、本発明の燃料組成物はその他の添加剤も含有することができる。それらは、テトラアルキル鉛化合物のようなアンチノック剤、ハロアルカンのような掃鉛剤、りん酸トリアリールのような付着物防止剤又は変性剤、染料、セタン価向上剤、2,6-ジージープチル-4-メチルフェノールのような酸化防止剤、錆止め添加剤、静菌剤、ガム抑制剤、金属失活剤、上部シリンダー潤滑剤などを含む。

本発明の分散剤生成物は、分散添加剤がしばしばその他の慣用の添加剤と共に溶解又は分散されるベース油を使用する潤滑油組成物にその主たる用途がある。このようなベース油は、天然のものでも合成のものでもよい。本発明の潤滑油組成物の製造に使用するために好適なベース油は、自動車及びトラック用エンジン、船用及び鉄道用ジーゼルエンジンなどのような火花点火及び圧縮点火内燃エンジン用のクランクケース潤滑油として慣用されているものを包含する。また、有益な結果は、動力変換液、万能トラクター液及び作動液、ヘビーデューティー作動液、パワーステアリング液などとして使用するために慣用され及び（又は）適合されたベース油に本発明の添加剤混合物を使用することにより達成される。ギア潤滑油、工業油、ポンプ油及びその他の潤滑油組成物もその中に本発明の添加剤混合物を配合することにより利益が得られる。

本発明の無灰分分散剤は、天然及び合成潤滑油並びにそれらの混合物も含めて潤滑粘度の油からなる潤滑油ベース原料と混合して一般に使用される。天然油には動物油及び植物油（例えばひまし油、ラード油）、液体石油、並びにパラフィン、ナフテン及び混合パラフィン-ナフテン型の水素精製された、溶媒処理された又は酸処理された鉱物性潤滑油が含まれる。石炭又は頁岩から得られた潤滑粘度の油も有用なベース油である。末端ヒドロキシル基がエステル化、エーテル化などにより変性され

ているアルキレンオキシド重合体及び共重合体並びにそれらの誘導体も既知の合成潤滑油の別の種類を構成する。合成潤滑油の別の好適な種類は、ジカルボン酸のエステルからなる。また、合成油として有用なエステルは、 $C_5 \sim C_{12}$ モノカルボン酸とポリオール及びネオペンチルグリコールのようなポリオールエーテルとから製造されるものを包含する。シリコン系ベース油、例えばポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ、又はポリアリーロキシシロキサン油及びシリケート油も合成潤滑油の別の有用な種類を構成する。未精製の、精製された及び再精製された油も本発明の潤滑油に使用することができる。

金属含有錆止め添加剤及び（又は）清浄剤が本発明の無灰分分散剤と共にしばしば使用される。このような清浄剤及び錆止め添加剤は、スルホン酸の金属塩、アルキルフェノール、硫化アルキルフェノール、サリチル酸アルキル、ナフテン酸塩及びエステル、その他の油溶性モノ及びジカルボン酸を包含する。清浄剤としてしばしば使用される高塩基性の、即ち過塩基性の金属塩は、無灰分分散剤と特に相互作用し易いように思われる。高塩基性スルホン酸アルカリ土類金属が清浄剤としてしばしば使用される。従って、好ましい具体例によれば、本発明は、 $2 \sim 8, 000 \text{ ppm}$ のカルシウム又はマグネシウムも含有するクランクケース潤滑油組成物を提供する。

本発明の分散剤の特別の利点は、VI向上剤と共に使

用してマルチグレード自動車用エンジンオイルを形成させることである。粘度調整剤は潤滑油に高温及び低温使用適性を付与し、潤滑油を高められた温度で比較

的粘稠のままにし、また低温では満足できる粘度又は流動性を示すようにさせる。粘度調整剤は、一般に、ポリエステルを含めて高分子量炭化水素重合体である。また、粘度調整剤は、その他の特性又は機能を含むように、例えば分散特性を付加するように誘導体化することができる。これらの油溶性の粘度調整用重合体は、一般に、ゲル透過クロマトグラフィー又は浸透圧法によって測定して、 $10^3 \sim 10^6$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ 、例えば2

0,000 ~ 250,000 の \bar{M}_n を有する。

好適な炭化水素重合体の例は、 $C_2 \sim C_{30}$ 、例えば $C_2 \sim C_8$ オレフィン（ α -オレフィンと内部オレフィンの双方を含む。これらは直鎖状又は分岐鎖状の、脂肪族、芳香族、アルキル芳香族、シクロ脂肪族などであってよい。）単量体のホモ重合体及び2種以上の単量体の共重合体を包含する。これらは、しばしば、エチレンと $C_3 \sim C_{30}$ オレフィンとの共重合体であって、特に好ましいのはエチレンとプロピレンとの共重合体である。ポリイソブチレン、 C_6 以上の高級 α -オレフィンのホモ重合体及び共重合体のようなその他の重合体も使用することができる。好ましい炭化水素重合体は、15~90重量%のエチレン、好ましくは30~80重量%のエチレン及び10~85重量%、好ましくは20~70重量

%の1種以上の $C_3 \sim C_{28}$ 、好ましくは $C_3 \sim C_{18}$ 、さらに好ましくは $C_3 \sim C_8$ α -オレフィンを含有するエチレン共重合体である。

ジヒドロカルビルジチオホスフェート金属塩が耐摩耗性添加剤としてしばしば使用され、酸化防止活性も提供する。潤滑油には最も普通に亜鉛塩が、潤滑油組成物の全重量を基にして、0.1~10重量%、好ましくは0.2~2重量%の量で使用される。これらは、既知の方法により、まず、通常はアルコール又はフェノールを P_2S_5 と反応させることによりジチオリン酸を形成させ、次いでジチオリン酸を適当な亜鉛化合物により中和することにより製造することができる。本発明に有用な酸化防止剤は、油溶性銅化合物を包含する。銅は、任意の好ましい油溶性銅化合物として潤滑油に配合することができる。ここに、油溶性とは、化合物が油パッケージ又は添加剤パッケージにおいて普通の配合条件で油溶性で

あることを意味する。

腐蝕抑制剤（これは腐蝕防止剤とも称される）は、潤滑油組成物により接触される金属部品の劣化を減少させる。腐蝕抑制剤の例は、燐硫化炭化水素並びに燐硫化炭化水素とアルカリ土類金属酸化物又は水酸化物を好ましくはアルキル化フェノール又はアルキルフェノールチオエステルの存在下に、また好ましくは二酸化炭素の存在下に反応させることにより得られる生成物である。

酸化抑制剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を低下させる。このような劣化は、金属表面上のスラッジ及びワニス様付着物のような酸化生成物により並びに粘度の増加により証明することができる。このような酸化抑制剤

は、好ましくは $C_5 \sim C_{12}$ アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステルのアルカリ土類金属塩、カルシウムノニルフェノールスルフィド、バリウム t -オクチルフェニルスルフィド、ジオクチルフェニルアミン、フェニル α -ナフチルアミン、燐硫化又は硫化炭化水素などを包含する。

摩擦調整剤は、自動変速機液のような潤滑油組成物に適切な摩擦特性を付与するように働く。好適な摩擦調整剤の代表的な例は、脂肪酸エステル、アミド及びポリイソブテニルこはく酸無水物-アミノアルコールのモリブデン錯体である。

流動点降下剤は、潤滑油が流れ又は流動できる温度を低下させる。発泡の制御は、ポリシロキサン型の消泡剤、例えばシリコンオイル及びポリジメチルシロキサンにより行われる。本発明において錆止め添加剤として有用な有機油溶性化合物は、ポリオキシアルキレンポリオール及びそのエステルのような非イオン性界面活性剤からなる。好適な解乳化剤はエステルを包含する。ワイアンドット・ケミカル社から商品名「プロニック・ポリオール」として入手できる液状ポリオール及びその他の類似のポリオールが錆止め添加剤として特に適している。

本発明のこれらの組成物は、その他の添加剤及びその他の金属含有添加剤、例えば、バリウム及びナトリウムを含有するものも含有することができる。本発明の潤滑組成物は、銅錫軸受腐蝕抑制剤も含有することができる

。典型的にこのような化合物は、5～50個の炭素原子を有するシアゾールポリ

スルフィド、それらの誘導体及びその重合体である。好ましい物質は1, 3, 4-チアジアゾールの誘導体であり、特に好ましいのは「アモコ150」として入手できる2, 5-ビス(1-オクタジチオ)-1, 3, 4-チアジアゾール化合物である。その他の好適な添加剤は、チアジアゾールのチオ及びポリチオスルフェンアミド、例えば英国特許第1560830号に記載のものである。

これらの多くの添加剤のいくつかは、複数の効果、例えば分散兼酸化抑制剤としての効果を与えることができる。これらの種々の添加剤が潤滑組成物に含まれるときは、それらは最終組成物の重量を基にして0.01~10重量%、好ましくは0.1~5.0重量%の総量で存在するのが好ましい。

多数の添加剤を使用するときは、本発明の新規な分散剤の濃溶液又は分散体を該その他の添加剤の1種以上とと共に含む添加剤濃厚物を製造するのが望ましく、それによりいくつかの添加剤をベース油に同時に添加して潤滑油組成物を形成することができるが、もちろんこれは必須ではない。また、添加剤を炭化水素油、例えば鉱物性潤滑油又はその他の適当な溶媒に溶解した10~80重量%、好ましくは20~80重量%の活性成分濃厚物の形で導入することが日常普通のことである。添加剤濃厚物の潤滑油への溶解は溶媒により、また温和に加熱し

ながら混合することにより容易に行うことができるが、しかしこれは必須ではない。

ここに表した重量%の全ては、別に指示してない限り、添加剤の活性成分(AI)含量及び(又は)任意の活性剤パッケージの総重量若しくは各添加剤のAI重量+油若しくは希釈剤の重量の和である処方物の総重量に基づいている。以下の実施例において、全ての部は別に示してない限り重量による。

例示としてのみ示す以下の実施例において、重合体中のエチレン重量%はFTIR(ASTM法D3900)により決定した。

例1：無水マレイン酸を反応させたエチレン-プロピレン共重合体の遊離ラジカルグラフト化

2lの反応器に、50重量%のエチレン含量、790の M_n 及び90%以上の末端ビニリデン含量を有する8

00 gのエチレン-プロピレン共重合体を装入する。反応器を2時間窒素によりパージし、フラスコ及び内容物の温度を150℃に上昇させる。フラスコに無水マレイン酸(196 g)を装入し、次いで30 gの過酸化ジ-tert-ブチル(DTBP)を4時間の間に添加する。次いで反応をさらに5時間継続させる。次いで、温度を180℃に上昇させ、未反応の無水マレイン酸及び触媒分解生成物を0.5 mmの減圧下に除去する。生じた変性されたエチレン-プロピレン共重合体は、元の重合体100 g当たり約22 gの無水マレイン酸がグラフトしたグラ

フト付加物でであった。これは、エチレン-プロピレン共重合体1分子当たり約2分子の無水マレイン酸がグラフト化したことに相当する。

例2：1個のみの反応性窒素を含有するアミンによる例1の生成物のアミノ化

200 gの例1の変性重合体を適当なガラス反応器に入れる。反応器に72 gのN-(3-アミノプロピル)モルホリン(グラフト化された無水マレイン酸に対してほぼ化学量論的当量に相当する)を添加し、温度を160℃に上昇する。混合物を3時間攪拌続け、次いで窒素の流れを反応混合物中に流して未反応のN-(3-アミノプロピル)モルホリン及び反応水を除去する。次いで温度を180℃に30分間上昇させて除去を完了させる。反応生成物は分散剤として有効であるゲルを含まないイミド生成物であった。

例3：ポリアミン及び連鎖停止剤(ポリイソブテニルこはく酸無水物)による例1の生成物のアミノ化

200 gの例1の変性重合体を適当な攪拌機を備えた適当なガラス反応器に入れる。反応器を窒素により30分間パージし、内容物を約100℃に加熱する。350 gの溶剤100 N希釈油により希釈したASTM D-64 Sap. No. 112を有する約350 gのポリイソブテニルこはく酸無水物を重合体に攪拌しながら添加し、温度を約190℃に上昇させる。反応混合物をその温度に窒素でストリップングしながら保持し、次

いで冷却する。得られた生成物は、実質上ゲルを含まない粘稠な液体であった。

例4：無水マレイン酸を反応させたエチレン-プロピレン共重合体の遊離ラジカ

ルグラフト化

2 l の反応器に、約 50 重量%のエチレン含量、約 1, 900 (0.42 モル) の \overline{M}_n 及び 60%以上の末端ビニリデン含量を有する 800 g のエチレン-プロピレンランダム共重合体を装入する。反応器を 100℃に加熱し、2時間窒素によりパージする。フラスコの内容物を 150℃に加熱する。フラスコに無水マレイン酸 (88 g) を装入し、次いで 8 g の DTBP を 2 時間の間に添加し、次いで反応をさらに 4 時間継続させる。次いで、温度を 180℃に上昇させ、未反応の無水マレイン酸及び触媒分解生成物を 0.5 mm の減圧下に除去する。生じた付加物は、重合体 100 g 当たり約 10 g の無水マレイン酸がグラフトした、即ち平均して共重合体 1 分子当たり約 2 分子の無水マレイン酸がグラフト化したグラフトエチレン-プロピレン共重合体であった。

例 5：連鎖停止剤の存在下での例 4 の生成物のエステル化

約 200 g の例 4 の生成物 (約 0.105 モルの無水物) を 100 g の鉱油 (ソルベント 150 N) 及び 15 g のペンタエリスリトールとエステル化触媒としての 0.2 g の第一錫オクタノエートの存在下に混合する。4 g の n-ヘキサノール (約 0.04 モル) を連鎖停止剤とし

て添加し、混合物を 175℃に加熱すると共に約 3 時間還流させる。反応混合物を窒素で 1 時間半ストリッピングさせる。次いで反応混合物を濾過し、集め、そして実質上ゲルを含まないことを証明した。得られた物質は、分散剤及び粘度調整剤として有効なものであることがわかった。

例 6：連鎖停止剤の存在下での例 4 の生成物のエステル化

5 g の N-(3-アミノプロピル) モルホリンを一反応性アミン連鎖停止剤として使用することを除いて、例 2 の反応操作に従う。反応は、例 2 と類似の条件で行うが、ただし還流は 5 時間であり、得られた混合物は反応温度で 1 時間半窒素でストリッピングした。生じた物質は実質上ゲルを含まず、有効な分散剤及び粘度調整剤となることがわかった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 93/11917	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08F255/00 C08F8/46 C10M129/91 C10L1/18 C10L1/22 C10M133/52	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08F C10M C10L Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
Y	WO,A,90 01503 (EXXON) 22 February 1990 see page 7, line 5 - line 36; claims 1,9
Y	GB,A,2 055 852 (EXXON) 11 March 1981 see claim 1
A	EP,A,0 171 167 (EXXON) 12 February 1986 see page 4, line 5 - line 35
A	EP,A,0 441 548 (EXXON) 14 August 1991 see claim 1
A	US,A,4 557 847 (EXXON) 10 December 1985 see column 5, line 13 - line 33
	Relevant to claim No.
	1-12
	1-12
	1-12
	1
	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 May 1994	09. 06. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2160 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 93/11917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9001503	22-02-90	US-A- 5017299	21-05-91
		AU-A- 4052089	05-03-90
		EP-A, B 0356010	28-02-90
		JP-A- 2167396	27-06-90
		US-A- 5200103	06-04-93
		US-A- 5186851	16-02-93
		US-A- 5225091	06-07-93
		EP-A, B 0353935	07-02-90
		ES-T- 2045444	16-01-94
		JP-A- 2099598	11-04-90
		US-A- 5229022	20-07-93
		US-A- 5277833	11-01-94
		US-A- 5266223	30-11-93
		EP-A- 0357217	07-03-90
		JP-A- 2175795	09-07-90
		US-A- 5128056	07-07-92
GB-A-2055852	11-03-81	DE-A- 3025274	08-01-81
		FR-A- 2460993	30-01-81
EP-A-0171167	12-02-86	CA-A- 1264880	23-01-90
		DE-A- 3586836	24-12-92
		JP-A- 61062509	31-03-86
		US-A- 4780228	25-10-88
EP-A-0441548	14-08-91	AU-B- 635812	01-04-93
		AU-A- 7010991	24-10-91
		JP-A- 5005097	14-01-93
		US-A- 5229022	20-07-93
		US-A- 5266223	30-11-93
US-A-4557847	10-12-85	EP-A, B 0145369	19-06-85

フロントページの続き

(72)発明者 ローセ, デイビッド ジョン
アメリカ合衆国 08807 ニュージャージ
ー, ブリッジウォーター, ストーニー ブル
ック ドライブ 556

ロキシル基を含有するアルコール、及び(c) 前記の(a)～(d) の組合せから選択される一つである環状縮合配糖の組成物。

2. 炭素数及び糖基単位から選択される多割合の量と0.01～49重量%の脱水塩1～3のいずれかに配糖の縮水性組成物とを含む群組成物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.